

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 559 053 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93102815.3**

(22) Anmeldetag: **24.02.93**

(51) Int. Cl.⁵: **C07C 31/02, C07C 31/125,
C07C 211/07, C07C 29/149,
C07C 209/48, B01J 23/80,
B01J 23/84, B01J 35/10**

(30) Priorität: **04.03.92 DE 4206750**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.09.93 Patentblatt 93/36

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
D-65926 Frankfurt(DE)

(72) Erfinder: **Horn, Gerhardt, Dr. Dipl.-Chem.**
Bunsenstrasse 19
W-4200 Oberhausen(DE)
Erfinder: **Frohning, Carl Dieter, Dr.**
Dipl.-Chem.
Regnitstrasse 50
W-4230 Wesel(DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Alkoholen oder Aminen.**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkoholen oder Aminen durch Umsetzung von Estern, Fettsäuren oder Nitrilen mit Wasserstoff unter erhöhter Temperatur und Druck mittels eines Katalysators, der je 100 Gew.-Teile CuO 40 bis 130 Gew.-Teile ZnO, 2 bis 50 Gew.-Teile Al₂O₃ und gegebenenfalls 0,5 bis 8 Gew.-Teile Mn-, Mo-, V-, Zr- und/oder Erdalkalioxid enthält und eine BET-Gesamtoberfläche von 80 bis 175 m²/g Katalysator aufweist, wobei 75 bis 95 % der BET-Gesamtoberfläche von Poren eines Radius $r_p \leq 15$ nm gebildet werden.

EP 0 559 053 A2

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkoholen oder Aminen durch Umsetzung von Estern, Fettsäuren oder Nitrilen mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und unter Druck in Gegenwart eines Kupfer enthaltenden Katalysators. Der Katalysator zeichnet sich durch eine vergleichsweise hohe BET-Gesamtoberfläche und eine bestimmte Porenradienverteilung, ausgedrückt durch den Anteil der BET-Gesamtoberfläche, der auf Poren einer bestimmten Größe zurückgeht, aus. Man stellt den Katalysator her, indem man aus einer wäßrigen Lösung, die ein Kupfersalz und Salze weiterer Elemente enthält, mittels eines basischen Fällungsmittels ein Copräzipitat ausfällt, das Copräzipitat anschließend wäscht, trocknet und kalziniert. Der Katalysator enthält kein chemisch gebundenes Chrom.

Kupferhaltige Katalysatoren werden in erheblichem Umfang in technischen Prozessen eingesetzt. Sie spielen beispielsweise bei Hydrierungs- und Dehydrierungsverfahren eine bedeutende Rolle. Hierbei wird der umzusetzende Einsatzstoff dem festangeordneten Katalysator entweder in gasförmigem Zustand (Gasphasefahrweise) oder in flüssigem Zustand (Flüssigphasefahrweise) zugeleitet. Der Katalysator kann auch in feinverteilter Zustand als Aufschlammung (Suspensionsfahrweise) genutzt werden.

Eine recht breite Anwendung haben Katalysatoren, die neben Kupfer noch Chrom enthalten, unter anderem für die Hydrierung von Estern gefunden. Diese Katalysatoren sind auch unter der Bezeichnung Kupferchromit- oder Adkins-Katalysatoren bekannt.

Die Verwendung von Adkins-Katalysatoren ist allerdings nicht unproblematisch, da bei ihrer Herstellung Chrom (VI)-Verbindungen, die als krebserregend einzustufen sind und entsprechende Schutzmaßnahmen bei der Handhabung erfordern, eingesetzt werden. Zudem fallen im Verlauf der Herstellung in größeren Mengen Abwässer, die stark mit Kupfer-, Chrom (VI)- und Ammoniumverbindungen belastet sind, an. Derartige Abwässer sind unerwünscht, da sowohl Kupfer- als auch Chrom (VI)-Verbindungen gegenüber Mikroorganismen hochtoxisch wirken und mittels einer aufwendigen Behandlung aus dem Abwasser entfernt werden müssen.

Vereinzelt werden auch Kupferkatalysatoren, die kein chemisch gebundenes Chrom aufweisen, für die Hydrierung von Estern eingesetzt. Nach Lehre der US-A 4 199 479 eignen sich hierfür Kupfer, Zinkoxid und gegebenenfalls Kobalt enthaltende Trägerkatalysatoren. Die EP-B 0 074 193 beschreibt ein Verfahren zur Hydrierung von Estern in der Gasphase mittels eines Kupfer und Zinkoxid enthaltenden Katalysators.

Daneben werden chromfreie Kupferkatalysatoren häufig für andere Umsetzungen empfohlen.

So beschreibt die DE-OS 20 56 612 einen aus Mischkristallen der Reihe $(\text{Cu}_x\text{Zn}_y)\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bestehenden Katalysator, wobei x und y Zahlenwerte von 0,5 bis 5,5 annehmen können und die Summe x und y gleich 6 ist. Die Mischkristalle erhält man durch Fällung bei einem pH-Wert von 4,5 bis 5,5, indem man eine wäßrige Kupfer-, Zink- und Aluminiumnitrate enthaltende Lösung mit einem basischen Fällungsmittel, beispielsweise einer wäßrigen Na_2CO_3 -Lösung, versetzt.

Der in nichtreduzierter Form CuO , ZnO und Al_2O_3 enthaltende Katalysator wird bei der Umsetzung eines aus Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff bestehenden Gasgemisches zu Methanol eingesetzt.

Die EP 0 125 689 betrifft einen CuO , ZnO und Al_2O_3 enthaltenden Katalysator mit einem Atomverhältnis Cu/Zn zwischen 2,8 und 3,8 (entsprechend 26,9 bis 36,5 Gew.-Teile ZnO je 100 Gew.-Teile CuO) und einem Al_2O_3 -Anteil von 8 bis 12 Gew.-%. Al_2O_3 wird als kolloidales Aluminiumhydroxid in die Herstellung eingesetzt, Cu und Zn werden durch Fällung aus Metallsalzlösungen in den Katalysator eingefügt. Der Katalysator wird für die Herstellung von Methanol verwendet.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das nicht nur die Herstellung von Alkoholen durch katalytische Hydrierung von Estern und Fettsäuren, sondern auch die Herstellung von Aminen durch katalytische Hydrierung von Nitrilen mittels eines chromfreien Kupferkatalysators ermöglicht. Das Verfahren soll darüber hinaus sicherstellen, daß die Reaktion, insbesondere bei höheren Temperaturen, mit hohem Umsatz und hoher Selektivität abläuft und die Bildung von Nebenprodukten weitestgehend vermieden wird, wobei die mit üblichen Adkins-Katalysatoren erzielbaren Ergebnisse nicht nur erreicht, sondern in vielen Fällen sogar deutlich verbessert werden. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß bei Herstellung des chromfreien Kupferkatalysators Probleme, die bei der Herstellung von Adkins-Katalysatoren eine Rolle spielen, wie die Handhabung krebserregender Chrom (VI)-Verbindungen, Anfall von schädlichen Verbindungen enthaltenden Abwässern und Entsorgung chromhaltiger Altkatalysatoren, umgangen werden.

Die Aufgaben werden gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Alkoholen oder Aminen durch Umsetzung von Estern, Fettsäuren oder Nitrilen mit Wasserstoff unter Druck und erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Kupfer enthaltenden Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator im nichtreduzierten Zustand je 100 Gew.-Teile CuO 40 bis 130 Gew.-Teile ZnO , 2 bis 50 Gew.-Teile Al_2O_3 und gegebenenfalls 0,5 bis 8 Gew.-Teile Mn-, Mo-, V-, Zr- und/oder Erdalkalimetall-Oxid enthält und eine BET-Gesamtoberfläche von 80 bis 175 m^2/g Katalysator im nichtreduzierten Zustand aufweist, wobei 75 bis 95 % der BET-Gesamtoberfläche von Poren eines Radius $r_p \leq 15\text{ nm}$ gebildet werden.

Ein weiteres Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist eine relativ große aktive Kupfermetalloberfläche des Katalysators. Sie beträgt im reduzierten Katalysator 30 bis 125, insbesondere 35 bis 100, bevorzugt 40 bis 85 m²/g Cu und übertrifft damit die aktive Kupfermetalloberfläche entsprechender Kupferchromit-Katalysatoren. Die Bestimmungsmethode ist M.J. Juys, P.H. van Oeffelt, W.G.J. Brouwe, A.P. Pijpers und J.J.F. Scholten, Applied Catalysis, 46 (1989), Seiten 161 bis 173 zu entnehmen.

Der Katalysator enthält je 100 Gew.-Teile CuO 40 bis 130, insbesondere 45 bis 100, bevorzugt 45 bis 80 Gew.-Teile ZnO und 2 bis 50, insbesondere 3 bis 40, bevorzugt 4 bis 30, besonders bevorzugt 4 bis 11 Gew.-Teile Al₂O₃.

Der Katalysator umfaßt erforderlichenfalls noch weitere Stoffe. Hierunter fallen Oxide des Mangans, Molybdäns, Vanadiums, Zirkons und/oder eines Erdalkalimetalls. Je 100 Gew.-Teile CuO beträgt ihr Anteil 0,5 bis 8, insbesondere 1 bis 6, bevorzugt 2 bis 4 Gew.-Teile gerechnet als MnO, MoO₃, V₂O₅, ZrO₂ und MeO, worin Me für ein Erdalkalimetall steht.

Besonders geeignet als weitere Stoffe sind Mangan- und/oder ein Erdalkalimetall-Oxid. Als Erdalkalimetall-Oxid kommen Mg-, Ca- oder Ba-Oxid, insbesondere Ca- oder Ba-Oxid, bevorzugt Ba-Oxid in Betracht.

Ein weiteres Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die vergleichsweise hohe BET-Gesamtoberfläche des Katalysators. Sie beträgt 80 bis 175, insbesondere 85 bis 160, bevorzugt 90 bis 155 m²/g Katalysator im nichtreduzierten Zustand.

Unter BET-Gesamtoberfläche wird die durch Adsorption von Stickstoff nach der Brunauer, Emmett und Teller-Methode (BET) ermittelte Oberfläche verstanden. Das Verfahren zur Bestimmung der BET-Gesamtoberfläche ist in J. Amer. Chem. Soc., 60, (1938) 309 beschrieben.

Ein zusätzliches Merkmal des erfindungsgemäß eingesetzten Katalysators ist eine bestimmte Verteilung der Porenradien, ausgedrückt durch einen hohen Anteil der BET-Gesamtoberfläche, der von Poren eines Radius $r_p \leq 15$ nm (150 Å) gebildet wird. Ihr Anteil beträgt 75 bis 95, insbesondere 80 bis 92, bevorzugt 84 bis 90 % der BET-Gesamtoberfläche.

50 bis 85, insbesondere 60 bis 80 % der BET-Gesamtoberfläche werden von Poren eines Radius $r_p \leq 9$ nm (90 Å) gebildet.

Auf den Bereich der Poren, deren Radius $r_p = 9$ bis 15 nm beträgt, entfallen 5 bis 45, insbesondere 15 bis 40, bevorzugt 18 bis 30 % der BET-Gesamtoberfläche.

An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, daß die vorangegangenen Angaben zur BET-Gesamtoberfläche sich jeweils auf den Katalysator in nichtreduzierter Form beziehen.

Die Bestimmung der Porenradien erfolgt durch Auswertung der Desorptionsisothermen mit Hilfe der Kelvin-Gleichung gemäß C. Pierce, J. Phys. Chem. 57, (1953) 149. Die Angaben hinsichtlich der Porenradien gehen ebenfalls auf den nichtreduzierten Katalysator zurück.

Der Katalysator kann, falls gewünscht, neben den bereits erwähnten Bestandteilen noch einen Träger aufweisen. Je 100 Gew.-Teile CuO enthält er 2 bis 80, insbesondere 4 bis 60, bevorzugt 5 bis 35 Gew.-Teile Träger. Als Träger können übliche in Wasser unlösliche Materialien verwendet werden. Geeignete Trägermaterialien sind SiO₂, Kieselgur, Kieselgel und Al₂O₃, insbesondere Al₂O₃.

Der Katalysator enthält in reduzierter Form je 100 Gew.-Teile Cu 48 bis 163, insbesondere 56 bis 125, bevorzugt 56 bis 100 Gew.-Teile ZnO, 2,4 bis 63, insbesondere 3,7 bis 50, bevorzugt 5,0 bis 37,5, besonders bevorzugt 5 bis 13,8 Gew.-Teile Al₂O₃ und gegebenenfalls 0,6 bis 10, insbesondere 1,2 bis 7,5, bevorzugt 2,4 bis 5,0 Gew.-Teile Mn-, Mo-, V-, Zr- und/oder Erdalkalimetalloxid.

Im folgenden soll auch die Herstellung des chromfreien Kupferkatalysators näher beschrieben werden. Man geht von einer wäßrigen Kupfer-, Zink-, Aluminium- und gegebenenfalls Mn-, Mo-, V-, Zr- und/oder Erdalkalimetallsalze enthaltenden, wäßrigen Lösung aus. Diese, im folgenden auch als Mischsalzlösung bezeichnete Lösung enthält 10 bis 100 g Cu/l, 10 bis 50 g Zn/l und Al entsprechend 2 bis 80 g Al₂O₃/l. Falls erforderlich weist die Mischsalzlösung je Liter noch 3 bis 80 g Mn, Mo, V, Zr und/oder Erdalkalimetall, gerechnet als MnO, MoO₃, V₂O₅, ZrO₂ und MeO, worin Me für ein Erdalkalimetall steht, auf.

Die Mischsalzlösung stellt man durch Lösen wasserlöslicher Salze der vorstehend genannten Elemente in Wasser her. Besonders bewährt hat es sich, Nitrate zu verwenden.

Es empfiehlt sich, die Mischsalzlösung, gegebenenfalls durch Zugabe von Säure, auf einen pH-Wert unterhalb 4,0 einzustellen.

Als Fällungsmittel dient eine wäßrige Lösung einer basischen Verbindung, üblicherweise eine wäßrige Alkalicarbonat- oder Alkalihydrogencarbonatlösung.

Um eine möglichst vollständige Fällung sicherzustellen und zugleich ein besonders homogenes Copräzipitat zu erhalten, setzt man die basische Verbindung im stöchiometrischen Überschuß ein.

Die Fällung wird herbeigeführt, indem man die Mischsalzlösung und das Fällungsmittel voneinander getrennt, aber gleichzeitig, kontinuierlich oder diskontinuierlich unter intensiver Vermischung zusammen-

führt.

Das Copräzipitat wird durch vergleichsweise langsames Zusammenführen der Mischsalzlösung und des Fällungsmittels gefällt. Die Fällungszeit sollte wenigstens 10 Minuten betragen.

Man arbeitet während der Fällung bei einem konstanten pH-Wert innerhalb eines pH-Bereiches von 6,5 bis 8,5, insbesondere 7,6 bis 8,0. Schwankungen des pH-Wertes sollten möglichst gering gehalten werden.

Die Fällung wird bei konstanten Temperaturen oberhalb 70 °C, insbesondere in einem Bereich von 75 bis 95 °C durchgeführt.

Im Anschluß an die Fällung wird das Copräzipitat von der Mutterlauge abgetrennt und sorgfältig gewaschen.

Im allgemeinen genügt es, während des Waschens eine Temperatur von 55 bis 85, insbesondere 60 bis 75 °C einzuhalten und je kg Copräzipitat 5 bis 50 kg Waschwasser einzusetzen.

Die Dauer des Waschvorganges muß ausreichend bemessen werden. Sie sollte mindestens 60 Minuten betragen.

Es erweist sich als ausreichend, das Copräzipitat bei Temperaturen von 50 bis 120 °C zu trocknen, bis ein Restfeuchtegehalt von etwa 2 bis 15 Gew.-% Wasser, bezogen auf das getrocknete Copräzipitat, erreicht wird.

Die anschließende Kalzinierung erfolgt bei 250 bis 450 °C über einen Zeitraum von 3 bis 10 Stunden. Der kalzinierter Katalysator kann entweder in Pulverform direkt für Suspensionshydrierungen oder nach Formgebung, wie Tablettierung oder Pelletierung, als festangeordneter Katalysator eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich einerseits zur Herstellung von Alkoholen durch Hydrierung der entsprechenden Ester oder Fettsäuren und andererseits zur Herstellung von Aminen durch Hydrierung von Nitrilen. Die Einsatzstoffe müssen keine besonderen Bedingungen, beispielsweise hinsichtlich Zusammensetzung oder Reinheit, erfüllen. Sie können in der Qualität, wie sie üblicherweise technisch verfügbar sind, verwendet werden. Sogar Einsatzstoffe, die aufgrund von bestimmten Verunreinigungen, beispielsweise schwefelhaltiger Verbindungen, als schwer hydrierbar gelten, können mit gutem Erfolg in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren erfordert für die Herstellung von Alkoholen etwas andere Reaktionsbedingungen als für die Herstellung von Aminen. Will man Alkohole erzeugen, so setzt man die entsprechenden Ester oder Fettsäuren bei 200 bis 350, insbesondere 220 bis 330, bevorzugt 230 bis 320 °C um. Der Druck beträgt üblicherweise 15 bis 40, insbesondere 18 bis 35, bevorzugt 20 bis 32 MPa.

Als Einsatzstoffe dienen Ester von Carbonsäuren mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere von nativen Carbonsäuren, mit 8 bis 30, insbesondere 10 bis 24, bevorzugt 12 bis 22 Kohlenstoffatomen. Hierunter fallen Ester, die von den vorstehend genannten Carbonsäuren und einwertigen Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen einerseits und mehrwertigen Alkoholen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen andererseits gebildet werden.

Von technischer Bedeutung sind die Methyl- und Butylester der vorstehend genannten Carbonsäuren.

Beispiele für geeignete Ester sind Ölsäuremethylester, Estergemische der Talgfettsäure, Palmfettsäure, Palmkernfettsäure und Kokosnußfettsäure, insbesondere deren Methylester.

Als Einsatzstoffe lassen sich auch Fettsäuren verwenden. Die Fettsäuren enthalten 8 bis 30, insbesondere 10 bis 24, bevorzugt 12 bis 22 Kohlenstoffatome. Sie können gesättigt, einfach ungesättigt oder mehrfach ungesättigt sein.

Beispiele für geeignete Fettsäuren sind Ölsäure, Talgfettsäure, Palmfettsäure, Palmkernfettsäure und Kokosnußfettsäure.

Zur Herstellung von Aminen setzt man Nitrile üblicherweise unter etwas milderer Bedingungen als die Ester und Fettsäuren um. Temperaturen von 160 bis 250, insbesondere 190 bis 240, bevorzugt 210 bis 230 und Drücke von 0,5 bis 10, insbesondere 1,0 bis 5,0, bevorzugt 1,2 bis 3,0 MPa stellen geeignete Reaktionsbedingungen dar. Es lassen sich Nitrile mit 4 bis 30, insbesondere 8 bis 24, bevorzugt 10 bis 22 Kohlenstoffatomen auf diese Weise in die entsprechenden Amine überführen.

Beispiele für geeignete Nitrile sind Propionitril, Butyronitril, Valeronitril, Capronsäurenitril, Caprilsäurenitril, Laurinsäurenitril, Myristinsäurenitril, Palminsäurenitril, Ölsäurenitril, Stearinsäurenitril, Alkylaminonitrile mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette und aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Dinitrile, wie Adipinsäuredinitril und Isophorondinitril.

Experimenteller TeilBeispiel 1

5 Hydrierung eines überwiegend Ölsäuremethylester enthaltenden Fettsäuremethylester-Gemisches

Als Einsatzstoff dient ein überwiegend aus Ölsäuremethylester bestehendes Fettsäuremethylester-Gemisch (Bezeichnung Estol 1400, Handelsprodukt der Firma Unilever), das folgende Zusammensetzung (ermittelt durch gaschromatografische Analyse) aufweist:

10 C₁₂ - Säure-methylester 0,5 Gew.-%

C₁₄ - Säure-methylester 4,5 Gew.-%

C₁₆ - Säure-methylester 11,5 Gew.-%

C₁₈ - Säure-methylester ca. 81,0 Gew.-%

C₂₀ - Säure-methylester ca. 0,8 Gew.-%

15 (Restliche Komponenten nicht identifiziert)

Das Fettsäuremethylester-Gemisch ist aufgrund seines Schwefelgehaltes (25 Gew.-ppm S) schwierig zu hydrieren.

Den für die Umsetzung benötigten Katalysator I stellt man folgendermaßen her:

20 Durch Auflösen entsprechender Mengen Cu(NO₃)₂ · 3H₂O, Zn(NO₃)₂ · 6H₂O und Al(NO₃)₃ · 9H₂O in Wasser bereitet man eine Lösung (Mischsalzlösung). Als basisches Fällungsmittel dient eine wäßrige Na₂CO₃-Lösung. Man führt die auf 80 °C erhitzte Mischsalzlösung und das ebenfalls auf 80 °C erhitzte basische Fällungsmittel getrennt, aber gleichzeitig unter Rühren zusammen, filtriert und wäscht den Niederschlag (Copräzipitat) mit heißem Wasser. Der gewaschene Filterkuchen wird auf eine

25 Vergleichsbeispiele 1 bis 5

Hydrierung eines überwiegend Ölsäuremethylester enthaltenden Fettsäuremethylester-Gemisches

Es wird, wie in Beispiel 1 angegeben, gearbeitet, jedoch werden jeweils 4 g eines handelsüblichen 30 Katalysators eingesetzt. Die Umsetzung wird nach 125 Minuten abgebrochen. Die Wasserstoffaufnahme ist zu diesem Zeitpunkt noch nicht beendet.

Folgende Katalysatoren werden eingesetzt:

Katalysator A in Vergleichsbeispiel 1:

35

Ein Kupferchromit-Katalysator, der 42 Gew.-% Cu und 26 Gew.-% Cr enthält.

Katalysator B in Vergleichsbeispiel 2:

40 Ein Kupferchromit-Katalysator, der 36 Gew.-% Cu, 32 Gew.-% Cr, 2,2 Gew.-% Ba und 2,4 Gew.-% Mn enthält. Die BET-Gesamtoberfläche beträgt 30 m²/g Katalysator.

Katalysator C in Vergleichsbeispiel 3:

45 Ein Kupferchromit-Katalysator, der 36 Gew.-% Cu, 32 Gew.-% Cr, 2,2 Gew.-% Ba und 2,4 Gew.-% Mn enthält. Die BET-Gesamtoberfläche beträgt 65 m²/g Katalysator.

Katalysator D in Vergleichsbeispiel 4:

50 Ein Kupferchromit-Katalysator, der 36 Gew.-% Cu, 33 Gew.-% Cr und 3 Gew.-% Mn enthält.

Katalysator E in Vergleichsbeispiel 5:

55 Ein Kupferchromit-Katalysator, der etwa 47 Gew.-% CuO, etwa 49 Gew.-% Cr₂O₃ und etwa 4 Gew.-% MnO₂ enthält. Die BET-Gesamtoberfläche beträgt 30 m²/g Katalysator.

Endfeuchte von ≤ 5 Gew.-%, bezogen auf Katalysatormasse, getrocknet und anschließend im N₂-Strom bei 380 °C kalziniert.

Der für die Umsetzung verwendete, kalziierte Katalysator I weist in nichtreduziertem Zustand 59,2 Gew.-% CuO (entsprechend 47,3 Gew.-% Cu) auf und enthält je 100 Gew.-Teile CuO 52,4 Gew.-Teile ZnO und 8,4 Gew.-Teile Al_2O_3 .

Die BET-Gesamtoberfläche beträgt 126 m²/g Katalysator in nichtreduziertem Zustand. 89 % der BET-Gesamtoberfläche werden von Poren eines Radius $r_p \leq 15$ nm und 76 % der BET-Gesamtoberfläche werden von Poren eines Radius $r_p \leq 9$ nm gebildet. Die Kupfermetalloberfläche des reduzierten Katalysators liegt bei 78 m²/g Cu.

In einem mit einem Magnethubrührer bestückten Autoklaven (Volumen 1 Liter) werden unter Luftausschluß 400 g des vorstehend beschriebenen Fettsäuremethylester-Gemisches und 4 g Katalysator I vorgelegt. Anschließend wird Wasserstoff bis zu einem Druck von 18 MPa aufgepreßt und unter Rühren (100 Hübe/Minute) binnen 50 Minuten auf 250 °C aufgeheizt. Der Druck steigt während des Aufheizens auf 25 MPa. Durch wiederholtes Aufpressen von Wasserstoff hält man den Druck auf 25 MPa konstant. Nach 125 Minuten Reaktionszeit wird kein Wasserstoff mehr aufgenommen. Die Reaktion ist beendet. Der Autoklav wird entspannt und abgekühlt.

Beispiel 2

Hydrierung eines überwiegend Ölsäuremethylester enthaltenden Fettsäuremethylester-Gemisches

Man arbeitet wie in Beispiel 1 angegeben, führt jedoch die Reaktion bei 300 °C und 27 MPa durch. Die Hydrierung ist bereits nach 45 Minuten beendet.

Vergleichsbeispiel 6

Hydrierung eines überwiegend Ölsäuremethylester enthaltenden Fettsäuremethylester-Gemisches

Es wird, wie in Beispiel 2 angegeben, gearbeitet, jedoch werden 4 g Katalysator B eingesetzt. Die Wasserstoffaufnahme ist allerdings erst nach 90 Minuten beendet.

Die Ergebnisse der Beispiele 1 und 2 sowie der Vergleichsbeispiele 1 bis 6 sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

	Beispiel Vergleichsbeispiele						Vergleichs- beispiel
	1	1	2	3	4	5	2 6
Katalysator	I	A	B	C	D	E	B
Temperatur (°C)	250	250	250	250	250	250	300
Druck (MPa)	25	25	25	25	25	25	27
Reaktionszeit (min)	125	125	125	125	125	125	90
Zusammensetzung des Reaktionsproduktes (in Gew.-%)							
C ₁₂ - Alkohol	0,5	0,3	0,4	0,4	0,3	0,3	0,5
C ₁₄ - Alkohol	4,3	2,9	1,4	1,3	1,8	1,0	3,5
C ₁₆ - Säure-methylester	0,2	10,5	9,1	9,3	7,1	8,7	1,3
C ₁₆ - Alkohol	11,2	0,7	2,0	2,6	3,9	1,9	10,1
C ₁₈ - Säure-methylester	1,3	74,9	66,0	59,6	57,2	67,6	2,8
C ₁₈ - Alkohol	78,2	3,7	13,0	6,5	22,6	11,4	75,5
C ₂₀ - Alkohol	0,6	0,2	0,3	0,2	0,1	0,3	0,3

Beispiel 3

Hydrierung eines überwiegend Laurin- und Myristinsäuremethylester enthaltenden Fettsäuremethylester-Gemisches

5 Als Einsatzstoff dient ein überwiegend aus Laurinsäuremethylester (C_{12} -Säure-methylester) und aus Myristinsäuremethylester (C_{14} -Säure-methylester) bestehendes Fettsäuremethylester-Gemisch (Cocos-Methylester), das folgende Zusammensetzung (ermittelt durch gaschromatografische Analyse) aufweist:

- 10 C_{10}/C_{11} - Säure-methylester 0,7 Gew.-%
 C_{12} - Säure-methylester ca. 55,0 Gew.-%
 C_{14} - Säure-methylester ca. 21,0 Gew.-%
 C_{16} - Säure-methylester ca. 10,0 Gew.-%
 C_{18} - Säure-methylester ca. 13,0 Gew.-%

Den für die Umsetzung benötigten Katalysator II stellt man analog zu der in Beispiel 1 beschriebenen Herstellung des Katalysators I her.

Der kalzierte Katalysator II weist in nichtreduziertem Zustand 58,6 Gew.-% CuO (entsprechend 46,9 Gew.-% Cu) auf und enthält je 100 Gew.-Teile CuO 50,2 Gew.-Teile ZnO, 8,0 Gew.-Teile Al_2O_3 und 2,6 Gew.-Teile BaO.

20 Die BET-Gesamtoberfläche beträgt 118 m^2/g Katalysator in nichtreduziertem Zustand. 87 % der BET-Gesamtoberfläche werden von Poren eines Radius $r_p \leq 15$ nm und 74 % der BET-Gesamtoberfläche werden von Poren eines Radius $r_p \leq 9$ nm gebildet. Die Kupfermetalloberfläche des reduzierten Katalysators liegt bei 74 m^2/g Cu.

25 In einem mit einem Magnethubrührer bestückten Autoklaven (Volumen 1 Liter) werden unter Luftaus-schluß 400 g des vorstehend beschriebenen Fettsäuremethylester-Gemisches (Cocos-Methylester) und 4 g Katalysator II vorgelegt. Anschließend wird Wasserstoff bis zu einem Druck von 18 MPa aufgepreßt und unter Rühren (100 Hübe/Minute) binnen 50 Minuten auf 250 °C aufgeheizt. Der Druck steigt während des Aufheizens auf 25 MPa. Durch wiederholtes Aufpressen von Wasserstoff hält man den Druck auf 25 MPa konstant. Nach 75 Minuten Reaktionszeit wird kein Wasserstoff mehr aufgenommen. Die Reaktion ist beendet. Der Autoklav wird entspannt und abgekühlt.

30 Vergleichsbeispiele 7 und 8

Hydrierung eines überwiegend Laurin- und Myristinsäuremethylester enthaltenden Fettsäuremethylester-Gemisches

35 Es wird, wie in Beispiel 3 angegeben, gearbeitet, jedoch werden 4 g Katalysator B (Vergleichsbeispiel 7) und 4 g Katalysator D (Vergleichsbeispiel 8) eingesetzt. In beiden Vergleichsversuchen 7 und 8 wird allerdings erst nach 135 Minuten Reaktionszeit kein Wasserstoff aufgenommen.

40 Die Ergebnisse des Beispiels 3 und der Vergleichsbeispiele 7 und 8 sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

	Beispiel 3	Vergleichsbeispiel 7 8	
Katalysator	II	B	D
Temperatur (°C)	250	250	250
Druck (MPa)	25	25	25
Reaktionszeit (min)	75	135	135
Zusammensetzung des Reaktionsproduktes (in Gew.-%)			
C ₁₀₋₁₁ - Alkohol	0,7	0,4	0,5
C ₁₂ - Säure-methylester	1,0	35,3	28,6
C ₁₂ - Alkohol	54	20,7	25,5
C ₁₄ - Säure-methylester	0,5	14,5	12,4
C ₁₄ - Alkohol	20,5	6,5	8,5
C ₁₆ - Säure-methylester	0,3	7,2	6,8
C ₁₆ - Alkohol	10	2,8	3,7
C ₁₈ - Säure-methylester	0,4	9,4	9,7
C ₁₈ - Alkohol	12,5	2,9	4,1

Beispiel 4Hydrierung von Palmkernfettsäure

Als Einsatzstoff dient unveresterte Palmkernfettsäure, die folgende Kennzahlen aufweist:

Jod-Zahl: 13,0 g J₂/100 g

Säurezahl: 267 mg KOH/g

In einem mit einem Magnethubrührer bestückten Autoklaven (Volumen 1 Liter) werden unter Luftausschluß 400 g vorstehend beschriebener Palmkernfettsäure und 32 g Katalysator I vorgelegt. Anschließend wird Wasserstoff bis zu einem Druck von 18 MPa aufgepreßt und unter Rühren (100 Hübe/Minute) binnen 90 Minuten auf 300 °C aufgeheizt. Der Druck steigt während des Aufheizens auf 27 MPa. Durch wiederholtes Aufpressen von Wasserstoff hält man den Druck auf 27 MPa konstant. Nach 100 Minuten Reaktionszeit wird kein Wasserstoff mehr aufgenommen. Die Reaktion ist beendet. Der Autoklav wird entspannt und abgekühlt.

Vergleichsbeispiel 9Hydrierung von Palmkernfettsäure

Es wird, wie in Beispiel 4 angegeben, gearbeitet, jedoch werden 32 g eines handelsüblichen Kupferchromit-Katalysators, der 35,5 Gew.-% Cu, 32,6 Gew.-% Cr, 4,2 Gew.-% Ba enthält, (Katalysator F) eingesetzt.

Die Ergebnisse von Beispiel 4 und Vergleichsbeispiel 9 sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

	Beispiel 4	Vergleichs- beispiel 9
Katalysator	I	F
Temperatur (°C)	300	300
Druck (MPa)	27	27
Reaktionszeit (min)	100	100
Kennzahlen des Reaktionsproduktes		
Jod-Zahl (g J ₂ /100 g)	0,12	1,9
Säurezahl (mg KOH/g)	0,39	5,8
Hydroxylzahl (mg KOH/g)	273	209

Beispiel 5Hydrierung eines Fettsäurenitrils

Als Einsatzstoff dient Talgfettsäurenitril, das eine Jodzahl von 55,3 g J₂/100 g aufweist.

In einem mit einem Magnethubrührer bestückten Autoklaven (Volumen 1 Liter) werden unter Luftaus-
schluß 400 g Talgfettsäurenitril und 10 g Katalysator I vorgelegt. Man führt die Umsetzung bei 220 °C und
1,5 MPa durch. Nach 240 Minuten Reaktionszeit wird kein Wasserstoff mehr aufgenommen. Die Reaktion ist
beendet. Der Autoklav wird entspannt und abgekühlt.

Das Reaktionsprodukt enthält 63,8 Gew.-% primäres Fettamin, 34,5 Gew.-% sekundäres Fettamin und
1,5 Gew.-% tertiäres Fettamin. Die Rest-Jodzahl beträgt 52,6 g J₂/100 g.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Alkoholen oder Aminen durch Umsetzung von Estern, Fettsäuren oder Nitrilen mit Wasserstoff unter Druck und erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Kupfer enthaltenden Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator im nichtreduzierten Zustand je 100 Gew.-Teile CuO 40 bis 130 Gew.-Teile ZnO, 2 bis 50 Gew.-Teile Al₂O₃ und gegebenenfalls 0,5 bis 8 Gew.-Teile Mn-, Mo-, V-, Zr- und/oder Erdalkalimetall-Oxid enthält und eine BET-Gesamtoberfläche von 80

bis 175 m²/g Katalysator im nichtreduzierten Zustand aufweist, wobei 75 bis 95 % der BET-Gesamtoberfläche von Poren eines Radius $r_p \leq 15$ nm gebildet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Kupfermetalloberfläche des reduzierten Katalysators 30 bis 125, insbesondere 35 bis 100, bevorzugt 40 bis 85 m²/g Cu beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator im nichtreduzierten Zustand je 100 Gew.-Teile CuO 45 bis 100, insbesondere 45 bis 80 Gew.-Teile ZnO und 3 bis 40, insbesondere 4 bis 30, bevorzugt 4 bis 11 Gew.-Teile Al₂O₃ enthält.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator eine BET-Gesamtoberfläche von 85 bis 160, insbesondere 90 bis 155 m²/g Katalysator im nichtreduzierten Zustand aufweist.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß 80 bis 92, insbesondere 84 bis 90 % der BET-Gesamtoberfläche von Poren eines Radius $r_p \leq 15$ nm gebildet werden.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator, je 100 Gew.-Teile CuO, zusätzlich 2 bis 80, insbesondere 4 bis 60, bevorzugt 5 bis 35 Gew.-Teile eines in Wasser unlöslichen Trägers, insbesondere SiO₂ wie Kieselgur oder Kieselgel und/oder Al₂O₃, bevorzugt Al₂O₃ enthält.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Ester oder Fettsäuren bei 200 bis 350, insbesondere 220 bis 330, bevorzugt 230 bis 320 °C und 15 bis 40, insbesondere 18 bis 35, bevorzugt 20 bis 32 MPa umgesetzt werden.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Ester von Carbonsäuren, insbesondere von nativen Carbonsäuren, mit 8 bis 30, insbesondere 10 bis 24, bevorzugt 12 bis 22 Kohlenstoffatomen umgesetzt werden.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Fettsäuren mit 8 bis 30, insbesondere 10 bis 24, bevorzugt 12 bis 22 Kohlenstoffatomen umgesetzt werden.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Nitrile bei 160 bis 250, insbesondere 190 bis 240, bevorzugt 210 bis 230 °C und 0,5 bis 10, insbesondere 1,0 bis 5,0, bevorzugt 1,2 bis 3,0 MPa umgesetzt werden.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß Nitrile mit 4 bis 30, insbesondere 8 bis 24, bevorzugt 10 bis 22 Kohlenstoffatomen umgesetzt werden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.